

esp@cenet document view

WATER AND OIL REPELLENT

Publication number: JP63099285

Publication date: 1988-04-30

Inventor: OMORI AKIRA; INUKAI HIROSHI

Applicant: DAIKIN IND LTD

Classification:

- international: C08F20/22; C08F20/10; C08F20/38; C08F220/22;
C08F220/38; C09K3/18; D06M15/277; C08F20/00;
C08F220/00; C09K3/18; D06M15/21; (IPC1-7):
C08F20/22; C09K3/18

- european:

Application number: JP19860216854 19860912.

Priority number(s): JP19860122920 19860528

Report a data error here

Abstract of JP63099285

PURPOSE: To provide a water and oil repellent capable of forming film which is uniform and tough and high in the adhesiveness to articles treated therewith, consisting of a fluorine-contg. polymer containing specified quantities of specific fluorine-contg. acrylate. **CONSTITUTION:** The objective water and oil repellent consisting of a fluorine-contg. polymer containing $\geq 10\text{wt}\%$ of a fluorine-contg. acrylate of formula $[X \text{ is F, Cl or } -CFX_{<1>}X_{<2>}]$ ($X_{<1>}$ and $X_{<2>}$ are each H or F); Y is 1-3C alkylene, $-CH_2CH_2N(R)SO_2-$ (R is 1-4C alkyl), or $-CH_2CH(OZ)CH_2-$ (Z is H or acetyl); Rf is 3-21C fluoroalkyl or 3-21C fluoroalkyl containing O1-10 in the carbon chain (but any of the Os are not mutually adjacent)]. Said polymer can be prepared by radical or anionic polymerization.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

⑩ 日本国特許庁 (J P)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭63-99285

⑬ Int. Cl.⁴
C 09 K 3/18
C 08 F 20/22

識別記号
1 0 2
M M T
1 0 1

庁内整理番号
6958-4H
8319-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月30日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 撥水撥油剤

⑯ 特 願 昭61-216854

⑰ 出 願 昭61(1986)9月12日

優先権主張

⑱ 昭61(1986)5月28日 ⑲ 日本(J P) ⑳ 特願 昭61-122920

㉑ 発 明 者 大 森 晃
㉒ 発 明 者 大 飼 宏
㉓ 出 願 人 ダイキン工業株式会社

大阪府茨木市山手台3-16-22
大阪府摂津市昭和園8-11-710
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

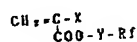
明 細 書

1. 発明の名称

撥 水 撥 油 剤

2. 特許請求の範囲

1. 式:



(式中、X はフッ素原子、塩素原子または
-CPX'X" 基 (但し、X' および X" は同一
または相異なり水素原子またはフッ素原子
である。)、Y は炭素原子数1~3のアル
キレン基、-CH₂CH₂N(R)SO₂- 基 (但し、R
は炭素原子数1~4のアルキル基である。)
または -CH₂CH(OZ)CH₂- 基 (但し、Z は水素
原子またはアセチル基である。)、Rf は炭
素原子数3~21のフルオロアルキル基また
は炭素原子数中に1~10の酸素原子を含む
炭素原子数3~21のフルオロアルキル基
(但し、酸素原子同士が隣接することはない。
。)を示す。)

で置換される含フッ素アクリレートを少なく

とも10重量%含む含フッ素重合体からなる撥
水撥油剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、含フッ素撥水撥油剤に関する。

(従来の技術)

フルオロアルキルメタアクリレート重合体等の
含フッ素重合体が撥水撥油剤として使用できるこ
とは公知である (例えば、特公昭47-40467 号公
報参照)。

しかし、従来公知の撥水撥油性を有する重合体
は、被処理物品に対してもなじみが悪くまた膜強
度も小さいため、少し擦ったりすると簡単に剥が
れてしまうという問題を有している。

(発明の目的)

本発明者らは、種々の含フッ素アクリレート重
合体を作り、その造膜性、被処理物品に対する接
着性、膜強度等を調べたところ、特定の含フッ素
アクリレートを構成成分とする重合体がこれら性
質に優れていることを見出し、本発明に達したも

のである。

本発明の目的は、均一かつ強靱で被処理物品に対する接着性が良好な皮膜を形成することができる含フッ素撥水撥油剤を提供することである。

(発明の構成)

本発明は、式：



(式中、X はフッ素原子、塩素原子または -CFX'X' 基 (但し、X' および X' は同一または相異なり水素原子またはフッ素原子である。)、Y は炭素原子数 1~3 のアルキレン基、-CH₂CH₂N(R)SO₂-基 (但し、R は炭素原子数 1~4 のアルキル基である。)) または -CH₂CH(OZ)CH₃-基 (但し、Z は水素原子またはアセチル基である。)、Rf は炭素原子数 3~21 のフルオロアルキル基または炭素原子数中に 1~10 の酸素原子を含む炭素原子数 3~21 のフルオロアルキル基 (但し、酸素原子同士が隣接することはない。) を示す。)

で表わされる含フッ素アクリレートを示す。)



(式中、Ph はフェニレン基、Rf* は炭素原子数 5~15 のパーフルオロアルキル基を示す。)

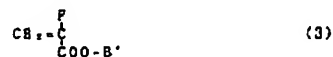
で表わされる基である。

含フッ素重合体に含フッ素アクリレート(1)以外に含有させることができる単量体としては、例えば式：



(式中、A は水素原子、塩素原子またはメチル基、B は炭素原子数 1~10 のアルキル基、炭素原子数 6~8 の脂環式基または炭素原子数 1~10 のフルオロアルキル基を示す。)

で表わされる単量体、式：

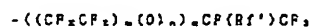


(式中、B' は炭素原子数 1~10 のアルキル基または炭素原子数 6~8 の脂環式基を示す。) で表わされる単量体、エチレン、プロピレン、スチレンさらにはビニル基、ヒドロキシル基、カル

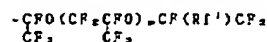
10重受%含む含フッ素重合体からなる撥水撥油剤である。

含フッ素重合体の数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる)は、1万~400万の範囲、固有粘度(η)(溶媒：メタキシレンヘキサフルオライド、メチルエチルケトン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン等、温度：35℃)でいうと、0.25~3.0の範囲が好ましい。分子量が小さすぎると被処理物品より剥がれやすく、膜強度も小さい。大きすぎると被処理物品に塗布し難くなる。

前記Rf基は、重合体の撥水撥油性の上から、好ましくは式：



(式中、n は 1~5 の整数、m は 0 または 1、q は 1~5 の整数、Rf' はフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示す。)、式：



(式中、p は 0 または 1~5 の整数、Rf' は前記と同じ。)、または式：

ボキシル基、グリシジル基、ジアルキルアミノ基またはトリアルコキシシリル基等の官能基を有するアクリレートまたはメタアクリレート等のエチレン性不飽和単量体を挙げることができる。

含フッ素アクリレート(1)の例としては、CH₂=CF-COOCH₂CH₂C₄F₉、CH₂=CF-COOCH₂C₈F₁₇、CH₂=CF-COOCH₂C₄F₉CF(CF₃)₂、CH₂=CF-COOCH₂-CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OC₂F₅、CH₂=CF-COOCH₂-CF(CF₃)OC₂F₅、CH₂=CF-COOCH₂CH₂-N(CH₃)SO₂C₈F₁₇、CH₂=CF-COOCH₂CH(OH)CH₂C₈F₁₇、CH₂=CCl-COOCH₂CH₂C₈F₁₇、CH₂=CCl-COOCH₂CF(CF₃)OC₂F₅、CH₂=C(CF₃)-COOCH₂CH₂C₈F₁₇等を挙げることができる。

単量体(2)の例としては、CH₂=CHCOOCH₃、CH₂=CHCOOC₂H₅、CH₂=CHCOO-R' (但し、R' はシクロヘキシル基である。)、CH₂=C(CH₃)COOCH₃、C₆H₅-C(CH₃)COOC₂H₅、CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂C₈F₁₇、CH₂=C(CCl)COOCH₃等を挙げることができる。

単量体(3)の例としては、CH₂=CF-COOCH₃、CH₂=CF-COOR' (但し、R' は前記と同じ。)、CH₂=CF-COOC₂H₅等を挙げることができる。

官能基を有するアクリレートまたはメタアクリレートの例としては、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ 、 $\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{R}^1$ (但し、 R^1 はグリシジル基である。)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等を挙げることができる。

含フッ素アクリレート(1)を10重量%以上含有する含フッ素重合体、特に前記Xがフッ素原子または塩素原子のアクリレートを含む重合体からなる薄膜は、強靱で良好な可撓性を有し、被処理物品に対する接着性がよい。

単量体(2)としてのエチレン、プロピレン、スチレン等の安価な単量体は、含フッ素重合体のコストを下げるのに有効であり、機能上は含フッ素重合体に硬度等を与える効果を有する。単量体(2)としてのエチレン、プロピレン、スチレン等の使用量は、通常90重量%以下である。

含フッ素重合体が官能基を含んでいると、含フ

ともできる。

塊状重合で調製した重合体は、乾燥後溶液にして使用することができる。

溶液重合および塊状重合で使用することができる重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、ベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド系化合物等を挙げることができる。

溶液重合および塊状重合では、連鎖移動剤として、ラウリルメルカプタン、チオフェノール等のメルカプタン類を使用することができる。

重合温度は、前記いずれの方法でも、30~100℃が好ましい。

溶液重合または塊状重合で調製した含フッ素重合体は、通常該含フッ素重合体をよく溶解することができる溶解剤に溶解した後、溶解含フッ素重合体を析出させない程度の溶解能を有する希釈剤で希釈し、被処理物品に適用する。適用方法は、通常の塗水剤と同様、ディップ、はけ塗り、スプレー法等である。濃度は、はけ塗り法で

フッ素重合体の被処理物品に対する接着性が向上する。また、この官能基を利用して含フッ素重合体を架橋することができる。架橋方法は、本技術分野で通常採用されている方法を利用することができる(例えば、特公昭47-42880号公報参照)。含フッ素重合体の官能基の元になる官能基を有するアクリレートまたはメタアクリレートの使用量は、通常30重量%以下である。

本発明の前記含フッ素重合体は、ラジカル重合(溶液、塊状、乳化等)またはアニオン重合で製造することができる。

溶液重合で使用することができる溶媒の例としては、メタキシレンヘキサフルオライド、トリクロロトリフルオロエタン等のフッ素系溶媒、1,1,1-トリクロロエタン等の塩素系溶媒、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒等を挙げることができる。溶液重合で調製した重合体は、溶媒から分離・乾燥後改めて溶液にして使用することができる。重合終了後溶液を単に希釈して使用するこ

は0.1~30重量%、スプレー法では0.05~2重量%程度が好ましい。物品に塗布した後は室温~150℃で乾燥する。

溶解溶媒の例としては、メタキシレンヘキサフルオライド、トリクロロトリフルオロエタン等のフッ素系溶媒、トリクロロエタン等の塩素系溶媒等を挙げることができる。希釈溶媒の例としては、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン等の塩素系溶媒、アセトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒、n-ペンタン等の飽和脂肪族系溶媒等を挙げることができる。溶解溶媒を希釈溶媒として使用することもできる。

乳化重合で使用する乳化剤としては、ノニオン系の化合物が好ましい。カチオン系の乳化剤も使用可能である。

乳化重合で使用することができる重合開始剤としては、水溶性の化合物が好ましく、例えばアゾビスイソブチロアミジン塩酸塩等のアゾ系化合物、コハク酸パーオキサイド等のパーオキサイド系化

合物等を挙げることができる。

重合温度は、30～100℃が好ましい。

乳化重合で調製した含フッ素共重合体は、水性タイプの撥水撥油剤として使用することができる。乳化剤は、通常の場合除かなくてもよい。水性タイプの撥水撥油剤は、前記方法と同じ方法で適用することができる。水性タイプの撥水撥油剤は、水を含んでいるので、乾燥する時は100～150℃に加熱するのが好ましい。

(1) 式のⅩがトリフルオロメチル基の含フッ素アクリレートを単独重合する場合は、重合速度の点でアニオン重合が好ましい。

アニオン重合で使用することができる重合開始剤としては、例えばアルカリ金属、金属水素化物、ナトリウムアミド、グリニヤール試薬、金属アルキル、ビリジンを挙げることができる。

アニオン重合で使用することができる溶媒としては、トルエン等の芳香族系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等を挙げることができる。

(実施例)

実施例 1

200cc のガラス製アンブルに式： $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COOC}$
 $\text{H}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_5$ で表わされる単量体（以下、 αPF
 PO という。）50g、グリシジルメタクリレート
（以下、GMA という。）4g、メタキシレンヘキサフルオライド（以下、 $m\text{-XHF}$ という。）80g およびアゾビスイソブチロニトリル 0.5g を入れ、メタノール/ドライアイスを使用してフリーゾー（freeze-thaw）法で脱気・真空バージを三回繰り返したあと密封した。

アンブルを50℃の恒温槽に30時間浸漬した。

その後、反応混合物を石油エーテル中にあげ、沈澱した含フッ素重合体を乾燥した。52g の含フッ素重合体を得た。

溶媒として $m\text{-XHF}$ を使用し、温度35℃で測定した該重合体の（ η ）は、1.12であった。

元素分析の結果は、炭素 30.2 % およびフッ素 54.4 % で、前記単量体のほぼ全てが重合していることがわかった。

アニオン重合の重合は、通常 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mmHg}$ 程度の高真空下あるいは乾燥不活性ガス雰囲気下で行う。重合温度は、通常 -100 ～ 70℃である。

アニオン重合で製造した重合体は、前記溶液重合で製造した重合体と同様の方法で被処理物品に適用することができる。

本発明の撥水撥油剤は、耐摩擦性の要求される用途、例えばテント、シートカバー、傘、レインコート、靴、帽子、靴、ジャケット、ジャンパー、エプロン、ブレザー、スラックス、スカート、寝物、カーペット、ソファ、カーテン等の各種固体物質に撥水撥油性を付与するための処理に使用することができる。

得られた重合体を30重量%の $m\text{-XHF}$ （溶解溶媒）溶液にした後、この溶液をトリクロロトリフルオロエタン（希釈溶媒）でさらに0.5重量%まで希釈した。

前記希釈液を厚さ3mmのポリウレタン被覆不織布からなる合成皮革（デュポン社製コルファム）上に刷毛で塗布した後80℃で30分間加熱し、接着性試験試料を作成した。

該試料の作成直後と10,000回120°屈伸操作を行った後の水およびn-ヘキサデカンの接触角を測定した。結果を第2表に示す。

実施例 2～9 および比較例 1～3

単量体、重合体溶解溶媒および希釈溶媒として第1表に示すものを使用し、実施例1と同様の操作で接着性試験試料を作成した。試験結果を第2表に示す。

第 1 表

	単量体と組成比 (重量)	(η)	溶解溶媒	希釈溶媒
実施例 2	α F6FO/ MA/GMA = 66/30/4	0.98	m-XHP	CH_2CCl_2
実施例 3	α F6FO/ MA/GMA = 50/46/4	0.90	"	"
実施例 4	α F6FO/ MA/GMA = 28/77/5	0.91	"	"
実施例 5	α F17F/ CMS-70/ 30	0.58	$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$	$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$
実施例 6	α F17F/ GMA-90/ 10	0.62	m-XHP	"
実施例 7	α F17F/ SA/17FA/ GMA-50/ 20/25/5	0.71	"	"
実施例 8	α F119F/ MA/GMA = 50/45/5	0.85	"	"
実施例 9	α F119F/ EGMA/MA /SMA-25/ 2/58/15	0.41	CH_2CCl_2	"

第 1 表 (続き)

	単量体と組成比 (重量)	(η)	溶解溶媒	希釈溶媒
実施例 10	α C17F/ SA/GMA = 60/35/5	1.25	m-XHP	CH_2CCl_2
実施例 11	α C17F/ MA/GMA = 70/25/5	1.30	"	$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$
実施例 12	α C1119F/ LA/GMA = 50/45/5	1.60	"	CH_2CCl_2
比較例 1	17FMA/SA /GMA = 50/45/5	0.35	CH_2CCl_2	$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$
比較例 2	17FA/GMA =90/10	0.32	m-XHP	"
比較例 3	19FA/MA/ GMA =65/ 30/5	0.68	"	"

第 1 表において、単量体を示す各略号は、次の単量体を意味する。以下、同意義。

MA : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$

α F17F : $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{CF}_3$

CMS : $\text{CH}_2=\text{CH-Ph-CH}_2\text{Cl}$ (但し、Phはフェニル基である。)

レン基である。)

SA : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2$

17FA : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$

α F119F : $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_9\text{CF}_2\text{CF}_3$

EGMA : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$

SMA : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2$

17FMA : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$

19FA : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$

α C117F : $\text{CH}_2=\text{CClCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{CF}_3$

α C1119F : $\text{CH}_2=\text{CClCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_9\text{CF}_2\text{CF}_3$

LA : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2$

第 2 表

	接 触 角 ($^\circ$) 作成直後/屈伸操作後	
	水	n-ヘキサデカン
実施例 1	110/108	74/52
" 2	111/105	74/56
" 3	120/101	71/50
" 4	116/100	66/48
" 5	123/110	80/58
" 6	122/115	80/52
" 7	120/105	78/49
" 8	108/102	75/50
" 9	110/100	70/45
" 10	118/105	76/49
" 11	120/108	78/50
" 12	113/102	75/50
比較例 1	102/73.6	68/15
" 2	108/70	69/20
" 3	106/71	69/19

実施例13および比較例4

実施例1と比較例3で調製した重合体と同じ重合体をそれぞれ5重量%になるように α -XHPに溶解した後、直径9cmのシャーレ上にキャストし、乾燥した。厚み約82 μ mのシートを得た。

これらシートの張断強度とその時の伸び率を調べたところ、以下の通りであった。

実施例1の重合体（実施例13に当たる）：

張断強度 = 1.0 kgf/mm²

伸び率 = 300%

比較例3の重合体（比較例4に当たる）：

張断強度 = 0.26 kgf/mm²

伸び率 = 450%

実施例14

攪拌機、温度計、還流器および滴下ロートを備えた3Lの四つ口フラスコに水 1.9L、アセトン 400g、 α -F6PD 300g、MA 19g、EGMA 1gおよび乳化剤（日本油製 E-220）40gを入れ、系内に窒素を吹き込み酸素を除いた。65度の恒温槽に入れ、温度が一定になったところで、アゾビス

イソブチロアミジン・塩酸塩 1.6gを溶解した水 0.1Lを滴下し、重合を開始した。4時間後、固形分12重量%のディスパージョンを得た。一部をゲルリングして単量体組成と〔 η 〕を求めた。単量体組成（重量%）： α -F6PD/MA/EGMA=93.7/6/0.3（元素分析：炭素 39.6%およびフッ素 55.0%）、〔 η 〕=0.68。

前記得られたディスパージョンをバッディング槽中で0.5重量%になるように水で希釈した。ポリエステル製布をバッディング浴に浸漬し、絞って水を切った後、80度で3分間乾燥し、150度で3分間熱処理して試験試料を作成した。

この試料について、JIS L 1006の撥水性試験とAATCC 118-1966Tの撥油性試験を行ったところ、各々100°とNo.6の結果を得た。

同じ試料を家庭用電気洗濯機を使用し、浴比1:50、洗剤ザブ、温度40度の条件で洗濯した後、風乾し、140度のアイロンをかけるかけ、再び前記両試験を行ったところ、各々100°とNo.5の結果を得た。

比較例5

単量体を17FA 300g、MA 19gおよびEGMA 1gに変更した他は、実施例14と同様の条件で重合および試験試料の作成を行った。重合体の〔 η 〕は、0.38であった。

実施例14と同様の条件で洗濯前後の撥水性試験と撥油性試験を行ったところ、撥水性は100°から70°へ、撥油性はNo.3からNo.0へ低下していた。

（発明の効果）

本発明の撥水撥油性は、 α 位にフッ素原子、塩素原子またはフッ素原子含有基を有する含フッ素アクリレートを構成成分とする重合体からなるものである。膜強度や該処理物品に対する接着性等が従来の撥水撥油性に比べて優れており、洗濯等に対して耐久性を有している。

以上

特許出願人 ダイキン工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.